ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/64796 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C09C 1/30 // B32B 27/00

C09D 7/12.

(DE). FÉRON, Berthold [DE/DE]; Auf dem Kamp 15, 52372 Kreuzau Bergheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE01/00728

(74) Anwälte: HAUCK, Hans usw.; Mörikestrasse 18, 40474 Düsseldorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Februar 2001 (24.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KP, KR, LT, LV, NO,

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 09 690.5 100 49 452.8 29. Februar 2000 (29.02.2000) DE 6. Oktober 2000 (06.10.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

NZ, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, YU, ZA.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von

US): ALUMINIUM FÉRON GMBH & CO. [DE/DE];

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen

Hammerbenden 1-13, 52355 Düren (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖLS, Lothar [DE/DE]; Cyriakusstrasse 20, 52355 Düren (DE). HIRT, Klaus [DE/DE]; Richtericher Strasse 140, 52072 Aachen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LACQUER, A COATING MATERIAL PRODUCED THEREFROM, AND METHOD FOR PRODUCING SAID COATING MATERIAL

(54) Bezeichnung: LACK, HIERAUS HERGESTELLTER SCHICHTWERKSTOFF UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES SCHICHTWERKSTOFFS

(57) Abstract: The invention relates to a lacquer, to a coating material produced therefrom, and to a method for producing said coating material. The lacquer is characterized in that it contains a reduction product comprised of an inorganic oxide, which has a particle size at least in the nano-range, and of a silane. By applying the lacquer to a substrate, a coating material can be obtained which has a particularly high scratch or abrasion resistance.

(57) Zusammenfassung: Es werden ein Lack, ein hieraus hergestellter Schichtwerkstoff und ein Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs beschrieben. Der Lack zeichnet sich dadurch aus, daß er ein Reaktionsprodukt aus einem anorganischen Oxid mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobereich und einem Silan enthält. Durch Aufbringen des Lacks auf ein Substrat läßt sich ein Schichtwerkstoff mit besonders hoher Kratzbzw. Abriebfestigkeit erhalten.



15

20

10 Lack, hieraus hergestellter Schichtwerkstoff und Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lack, einen hieraus hergestellten Schichtwerkstoff und ein Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs.

Derartige Lacke lassen sich auf Substrate, beispielsweise Kunststoff, Holz, aufbringen, um Schichtwerkstoffe herzustellen. Solche Schichtwerkstoffe sollen eine möglichst hohe Kratzfestigkeit bzw. Abriebfestigkeit aufweisen. Hierzu ist es bekannt, die Lacke entsprechend zu modifizieren, beispielsweise ein anorganisches Netzwerk in diese einzubauen.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Lack zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Schichtwerkstoffe auf einfache Weise mit einer besonders hohen Kratzfestigkeit bzw. Abriebfestigkeit herstellen lassen.
- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Lack nach Patentanspruch 1 gelöst.

Der erfindungsgemäß ausgebildete Lack zeichnet sich somit dadurch aus, daß er ein Reaktionsprodukt aus einem anorganischen Oxid mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobe-

35

reich und einem Silan enthält, wobei dieses Reaktionsprodukt einen organischen Rest R' aufweist, der keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zugänglich ist. Als bevorzugtes Silan wird erfindungsgemäß Propyltriethoxysilan verwendet. Ein weiteres geeignetes Silan ist Propylmethoxysilan.

Zur Modifikation von derartigen Lacken (Kunstharzen) ist bereits vorgeschlagen worden, amorphe Kieselsäuren mit 10 bereits vorhandenen Netzwerken zu verwenden, deren Teilchengröße im Nanometerbereich liegt. Auf der Oberfläche dieser Teilchen befinden sich Siloxan und Silanolgruppen, die einer chemischen Reaktion zugänglich sind. Mit verschiedenen Silanen und Silazanen läßt sich die Oberfläche 15 der Nanoteilchen durch eine Reaktion chemisch modifizieren. Beispielsweise läßt sich durch eine Reaktion der Silanolgruppen mit organofunktionellen Silanen eine Oberflächenmodifizierung der Nanoteilchen erreichen. Die Bifunktionalität der organofunktionellen Silane erlaubt sowohl eine 20 Reaktion mit organischen Materialien als auch eine Reaktion mit anorganischen Materialien und ruft somit eine Organophilierung der Teilchen hervor. Während die Alkoxygruppe unter Alkoholabspaltung eine Bindung zur Kieselsäurenoberfläche eingeht, ist die Doppelbindung beispielsweise des 25 Vinyltriethoxysilans einer radikalischen Polymerisation zugänglich und wird durch Strahlenhärtung oder thermische Umsetzung in Verbindung mit geeigneten Initiatoren in ein resultierendes Netzwerk von Polyacrylaten derart eingebaut, daß verbesserte Oberflächeneigenschaften, beispielsweise in Hinsicht auf Kratzfestigkeit, erzielt werden. 30

Zeigen Verbundmaterialien, deren oberste Schicht aus einem radikalisch polymerisierten Acrylatsystem besteht, Kratzfestigkeiten nach DIN 53799, Abschnitt 4.15, die weit unterhalb 1N liegen, können nach diesem Verfahren Kratzfestig-

10

15

20

25

30

35

keitswerte erreicht werden, die je nach Verbundwerkstoff den zehnfachen Wert erreichen.

Weitere Versuche haben nun gezeigt, daß überraschenderweise eine Einbindung des organophilen Teils des Silanmoleküls in ein organisches Netzwerk nicht erfolgen muß, um verbesserte Oberflächeneigenschaften zu erzielen. Diese Erkenntnis wird erfindungsgemäß genutzt, indem ein Lack konzipiert wird, bei dem das anorganische Oxid an eine Verbindung der Formel (MeO) xMeR' gebunden ist, worin R' einen organischen Rest darstellt, der keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zugänglich ist. Damit ist sichergestellt, daß keine chemische Einbindung dieses organischen Restes in das Basiskunstharz des Lackes beim Aushärten desselben erfolgt. Vielmehr liegt eine rein physikalische Mischung zwischen dem Lack und den Partikeln aus dem anorganischen Oxid vor.

Setzt man beispielsweise die auf der Oberfläche einer nanodispersen Kieselsäure vorhandenen OH-Gruppen mit Propyltriethoxysilan um und formuliert eine Beschichtungsmasse
(Lack) bestehend aus diesem Umsatzprodukt und einem radikalisch härtenden Acrylat, so resultieren nach radikalischer
Härtung dieses anteilmäßig optimierten Gemisches, welches
zur Erstellung eines Schichtwerkstoffes vorher auf ein Trägermaterial aufgebracht wurde, Schichtwerkstoffe, die im
Vergleich zu nicht mit silanmodifizierten nanodispersen
Kieselsäuren versetzten radikalisch härtenden Acrylaten
eine mehrfach verbesserte Kratzfestigkeit aufweisen.

Es ist also zur Erzielung verbesserter Oberflächeneigenschaften erfindungsgemäß gerade nicht vorgesehen, daß die organophilen Reste des umgesetzten Silans chemisch in die Kunstharzmatrix der Beschichtungsmasse eingebaut werden. Basis der Erfindung ist, daß über den Stand der Technik hinaus, welcher über eine chemische Einbindung des organophilen Silanrestes in die Kunstharzmatrix verbesserte Oberflächeneigenschaften erzielt, erfindungsgemäß eine chemische Einbindung nicht notwendig ist. Insbesondere ist erfindungsgemäß das Vorhandensein einer einer radikalischen Härtung zugänglichen Doppelbindung beim Rest R' zur Erzielung verbesserter Oberflächeneigenschaften nicht erforderlich. Der organophile Rest des Silans kann beliebiger Natur sein.

Derartige Beschichtungsmassen können nach den üblichen Verfahren modifiziert werden. Es können geeignete Kieselsäuren, deren Partikelgrößen mindestens im Nanometerbereich liegen, zur Umsetzung herangezogen werden. Die Beschichtungsgemische können zwecks Mattierung mit weiteren Kieselsäuren modifiziert werden oder mit Farbstoffen zur Erzielung farblicher Effekte eingefärbt werden. Zusatzmittel zur Verlaufsverbesserung können ebenso zugesezt werden wie bekannte Zusatzstoffe zur Erhöhung der Abriebfestigkeit.

Je nach Auswahl der Harzmatrix können diese mit verbesserten Oberflächeneigenschaften versehenen Beschichtungen direkt auf Substrate zur Erzielung von Schichtwerkstoffen aufgetragen werden. Die Harzmatrix kann beispielsweise durch die bekannten Polymerisationsreaktionen nach dem Auftragen der Beschichtungsmasse erstellt oder modifiziert werden. Auch können Schichtwerkstoffe erstellt werden, welche über einen Mehrschichtaufbau unterschiedlicher Beschichtungsmassen zusätzliche Eigenschaftsbilder, beispielsweise hinsichtlich eines dekorativen Charakters durch Mehrfarbenaufbau, hinsichtlich möglicher verbesserungswürdiger Bewitterungseigenschaften oder Chemikalienbeständigkeiten, und weitere denkbare Eigenschaften zeigen. Auch die eingesetzten Substrate können nach Belieben einschichtig oder mehrschichtig sein. Die Beschichtungsmassen können so-

10

15

20

wohl einseitig oder beidseitig auf die gewählten Substrate aufgebracht werden.

Die aufgetragenen Schichten können, je nach Harzzusammensetzung, sowohl radikalisch oder ionisch als auch über Kondensationsreaktionen oder über Additionsreaktionen gehärtet werden. Darüber hinaus können Schichtwerkstoffe, die wie beschrieben hergestellt werden, ebenso durch eine Hybridhärtung, also beispielsweise einer Kombination aus radikalischer Härtung und thermischer Härtung oder über eine Kombination aus radikalischer Härtung und Härtung über Additionsreaktionen usw., hergestellt werden. Die Aushärtung bezieht sich immer nur auf das Basisharz. Eine chemische Reaktion der zur Modifaktion verwendeten Teilchen mit dem Basisharz erfolgt nicht.

Anstelle der nanodispersen Kielselsäure können auch andere Oxide, wie beispielsweise Zirkonoxide, Einsatz finden. Ebenso beschränkt sich das beschriebene Verfahren nicht auf den Einsatz von Nanopartikeln aus Siliciumoxid oder anderen Oxiden, welche über ein oder mehrere Sauerstoffatome kovalent an einem Silciumatom des Silans gebunden sind, sondern auch hier kann anstelle des Si-Atoms ein anderes Element, beispielsweise Aluminium oder Zirkonium, Einsatz finden.

25

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

30

35

In einem entsprechenden Gefäß werden 28,06 kg Sartomer 494 (Acrylharz, Firm Cray Valley) und 0,048 kg 4-Hydroxianisol vermischt und auf 60-70 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage gibt man eine Lösung von 0,15 kg Maleinsäureanhydrid (Katalysator) und 0,0536 kg Natriumdodecylsulfat (Tensid) in 1,073

kg Wasser und innerhalb von 30 Minuten 3,725 kg Propyltriethoxysilan (PTEOS). Anschließend dosiert man im angegebenen Temperaturbereich unter intensivem Rühren 8,965 kg Aerosil 200 (SiO₂) innerhalb einer Stunde. Man rührt noch drei Stunden weiter. Anschließend wird der Ansatz schnell auf Raumtemperatur heruntergekühlt, der Lack mit Ethylacetat verdünnt und 3 % Photoinitiator (Darocure 1173 der Ciba Spezialitätenchemie) hinzugefügt. Auf diese Weise wird eine Komponente A hergestellt.

10

5

Eine PVC-Platte von 3 mm Dicke wird mit der Komponente A beschichtet, und die Beschichtung wird einer radikalischen Polymerisation mittels UV-Strahlung unterworfen. Eine zweite PVC-Platte wird nur mit Sartomer 494 beschichtet und analog mit dem Photoinitiator versehen. Das Auftragsgewicht wird der Beschichtung der ersten Platte angeglichen. Beide Beschichtungsstärken betragen 25 μ m. Die Beschichtung der zweiten Platte wird ebenfalls einer radikalischen Polymerisation mittels UV-Strahlung unterzogen.

20

25

35

15

Beide Platten mit polymerisierten Beschichtungen werden einem Kratztest nach EN 438.2 unterworfen. Während die Kratzfestigkeit bei der zweiten PVC-Platte (Harz Sartomer 494) bei etwa 1,2 N liegt, hat die Beschichtung der ersten Platte (Komponente A) eine Kratzfestigkeit von 2,5 N. Hieraus resultiert, daß nach Aushärten des erfindungsgemäß ausgebildeten Lacks eine wesentlich bessere Kratzfestigkeit resultiert als nach Aushärten eines herkömmlichen Lacks.

30 Beispiel 2

Ein Aluminiumhartband der Stärke 100 μm wird mit einem Lack auf der Basis Desmodur A 450 (OH-Komponente, Bayer AG), gemischt mit der äquivalenten Menge einer Isocyanatkomponente (Desmophen N75, Bayer AG), derart beschichtet, daß ein Auf-

tragsgewicht von 20 g/m 2 resultiert. Die in der Beschichtung vorhandenen Lösungsmittel werden so lange einer Trocknung bei 120 °C unterworfen, bis alle Lösungsmittel verdunstet sind.

5

10

15

20

25

In einem weiteren Versuch werden in Komponente A aus Beispiel 1 das radikalisch vernetzende Sartomer 494 durch ein OH-funktionelles Acrylharz ersetzt und der Photoinitiator entfernt. Ferner werden die Ethoxygruppen des PTEOS durch Methoxygruppen ersetzt. Auf diese Weise wird eine Komponente B erhalten. Die Komponente B wird zusätzlich mit 25 % Desmophen A 450 und äquivalenter Menge Desmodur N 75 versetzt, mit Ethylacetat verdünnt und ebenfalls auf ein Aluminiumband aufgetragen, wenach die Lösungsmittel verdunstet werden.

Beide beschichtete Aluminiumfolien werden nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen mit einem Rückseitenprimer versehen und gegen phenolharzgetränkte Papiere unter 90 hPa Druck bei einer Temperatur von 145 °C über eine Dauer von 15 Minuten verpreßt. Die hieraus resultierenden beiden Schichtwerkstoffe werden dem Kratztest nach EN 438.2 unterworfen. Während die Schicht ohne Komponente B eine Kratzfestigkeit von 0,3 N aufwies, hatte die mit der Komponente B versehene Schicht eine Kratzfestigkeit von 2 N. Damit wurden die Ergebnisse von Beispiel 1 auch bei einem durch eine Additionsreaktion aushärtenden Basiskunstharzsystem bestätigt.

Beispiel 3

30

35

Ein mit einem Epoxi-Melaminharzsystem (Auftragsgewicht ca. $5~g/m^2$) beschichtetes Aluminiumhartband wird auf der bereits lackierten Seite mit einem Überlack folgender Zusammensetzung versehen: Komponente A 59,7~g, Ethylacetat 50,85~g, Epikote 1001 16,95~g, Maprenal MF 980~16,95~g, Säure-

10

katalysator 0,2 g, Syloid ED 50 3,5 g/m^2 .

Anstelle eines Photoinitiators werden 0,1 g eines thermischen Initiators (V65 der Firma Wako) dem Ansatz zugesetzt. Der Lack wird 45 s bei 250 °C ausgehärtet. Die Rückseite einer Alufolie wird mit einem Primer zur Verpressung gegen phenolharzgetränkte Kernpapiere versehen, und der Schichtwerkstoff nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren erstellt. Die lackierten Aluminiumoberflächen werden hinsichtlich der Kratzfestigkeit nach EN 438.2 überprüft. Während das Ausgangsmaterial eine Wert von 0,2 N aufwies, konnte der Wert des mit PTEOS und Kieselsäure modifizierten Lacks auf 2 N gesteigert werden.

Vergleichbare Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die in der Formulierung befindlichen Lösungsmittel bei gelinder Temperatur entfernt werden, der thermische Initiator durch einen Photoinitiator ersetzt und die Beschichtung durch UV-Strahlung vernetzt wird. Somit sind sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung durch UV-Strahlung und Kombinationen daraus für die Erfindung anwendbar.

25

10 Patentansprüche

 Lack, der mindestens ein Kunstharz und ein Reaktionsprodukt enthält, bei dem ein anorganisches Oxid in einer Teilchengröße mindestens im Nanometerbereich über mindestens eine kovalente Bindung an eine Verbindung der Formel

(MeO) _MeR'

20 gebunden ist, worin

Me für Si, Al oder Zr steht,

x 0-3 bedeutet,

25

- R' einen beliebigen organischen Rest darstellt, der keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zugänglich ist, und
- die freien Valenzen von Me an ein weiteres Sauerstoffatom oder eine Alkoxygruppe gebunden sind.
- Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Oxid Siliciumdioxid, Zirkonoxid oder Aluminiumoxid ist.

- Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz keine reaktiven Gruppen enthält.
- 5 4. Lack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz radikalisch oder ionisch oder über Kondensationsreaktionen, Additionsreaktionen oder über Kombinationen hiervon aushärtbar ist.

- 5. Schichtwerkstoff bestehend aus einem Substrat und mindestens einer Schicht, hergestellt aus einem Lack nach einem der vorangehenden Ansprüche.
- Schichtwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragungsgewicht des Lackes 5-100 g/m² beträgt.
- 7. Schichtwerkstoff nach Anspruch 5 oder 6, dadurch ge-20 kennzeichnet, daß er als Mehrschichtsystem ausgebildet ist.
- 8. Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs nach einem der Ansprüche 5 bis 7 mit den folgenden Schritten:

Bereitstellen eines flüssigen Kunstharzes, eines anorganischen Oxides mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobereich und eines Silanes,

30

Vermischen der Bestandteile unter Erhitzen und säurekatalytischer Behandlung zur Herstellung eines modifizierten Kunstharzes,

35 Auftragen des modifizierten Kunstharzes auf ein Sub-

strat und

Aushärten des modifizierten Kunstharzes auf bekannte Weise.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunstharz gemäß Anspruch 4 verwendet und durch Strahlungshärtung, thermische Härtung oder Kombinationen hiervon ausgehärtet wird.

10

- 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunstharz gemäß Anspruch 3 verwendet und durch Trocknung ausgehärtet wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Silan Propyltriethoxysilan verwendet wird.

20

25

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D7/12 C09C1/30

//B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 19 234 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7 December 1995 (1995-12-07) page 3, line 34-45 page 4, line 1-9 page 7, line 24,25	1-4
X	EP 0 475 132 A (IDEMITSU KOSAN CO) 18 March 1992 (1992-03-18) abstract column 6, line 35-40 column 7, line 14-24	1,2
X	DE 44 02 370 A (DEGUSSA) 3 August 1995 (1995-08-03) abstract page 6, line 1,2	1,2

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.			
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 'T' later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family 			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
3 July 2001	12/07/2001			
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer			
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx, 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y			

Internation Ication No PCT/DE 01/00728

ategory °	cition) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Polyant to doing the		
-3-1	- une relevant passages		Relevant to claim No.		
	US 4 822 828 A (SWOFFORD HOWARD W) 18 April 1989 (1989-04-18) abstract		5,8		
		·			
	•	·			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

PCT/DE 01/00728

Patent document cited in search report		Publication Patent family date member(s)				Publication date	
DF 4	419234	Α	07-12-1995	AT	169948	Ŧ	
UL 4-	113234	^	07 12 1555	AU	669647		13-06-1996
				AU	2037595		04-01-1996
				BR			
					9502619		02-01-1996
				CA	2149821		02-12-1995
				CN	1121044		24-04-1996
				DE	59503235		24-09-1998
				EP	0686676		13-12-1995
				ES	2121261	T	16-11-1998
				FI	952622	Α	02-12-1995
				JP	2918092	В	12-07-1999
				JP	7330324	Α	19-12-1995
				NO	952158	Α	04-12-1995
				RU	2137712		20-09-1999
				ÜS	5686054		11-11-1997
				US	5851715		22-12-1998
EP 04	475132	Α	18-03-1992	JP	2646150	В	25-08-1997
				JP	4108606	Α	09-04-1992
			- -	CA	2049897	Α	28-02-1992
				DE	69129570	D	16-07-1998
				DE	69129570		15-10-1998
				US	5651921		29-07-1997
DE 4/	 402370	Α	03-08-1995	AT	138964	т	15-06-1996
DL 4-	402370	^	03 00 1993	DE	59400334		11-07-1996
				EP	0672731		20-09-1995
				JP	2763504		
				JP	7232912		11-06-1998
							05-09-1995
				US	5665156		09-09-1997
				US 	5711797	A	27-01-1998
US 48	822828	Α	18-04-1989	CA	1314647	Α	16-03-1993
				DE	3871730	Α	09-07-1992
				DE	3871730		21-01-1993
				DE -	317858		16-11-1989
				DK	650788		24-05-1989
				EP	0317858		31-05-1989
				JΡ	7068705		14-03-1995
				JP	1188509		27-07-1989
				KR	9301353		27-07-1989
				NO	885203	_	24-05-1989
				SE	8804218		22-11-1988
				JE	0004710	^	22-11-1900

PCT/DE 01/00728 KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C09D7/12 C09C1/30 //B32B27/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C09C C08K B32B Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegrifte) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 44 19 234 A (WACKER CHEMIE GMBH) 1-4 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 3, Zeile 34-45 Seite 4, Zeile 1-9 Seite 7, Zeile 24,25 X EP 0 475 132 A (IDEMITSU KOSAN CO) 1,2 18. März 1992 (1992-03-18) Zusammenfassung Spalte 6, Zeile 35-40 Spalte 7, Zeile 14-24 X DE 44 02 370 A (DEGUSSA) 1,2 3. August 1995 (1995-08-03) Zusammenfassung Seite 6, Zeile 1,2 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | X | Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen *T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend befrachtet werden *L* Veröffentlichung die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffenlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) ausgerunn)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 3. Juli 2001 12/07/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Girard, Y



Internation Aktenzeichen
PCT/DE 01/00728

Kalegorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.
		Dell. Anspruct Nr.
	US 4 822 828 A (SWOFFORD HOWARD W) 18. April 1989 (1989-04-18) Zusammenfassung	5,8
	Zusammenfassung	
}		
	•	

INTERNATIONALER ESCHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International PCT/DE 01/00728

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der	
ngeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentiamilie	Veröffentlichung	
DE 4419234 A	07-12-1995	AT 169948 T AU 669647 B AU 2037595 A BR 9502619 A CA 2149821 A CN 1121044 A,B DE 59503235 D EP 0686676 A ES 2121261 T FI 952622 A JP 2918092 B JP 7330324 A NO 952158 A RU 2137712 C US 5686054 A US 5851715 A	15-09-1998 13-06-1996 04-01-1996 02-01-1995 02-12-1995 24-04-1996 24-09-1998 13-12-1995 16-11-1998 02-12-1995 12-07-1999 19-12-1995 04-12-1995 20-09-1999 11-11-1997 22-12-1998	
EP 0475132 A	18-03-1992	JP 2646150 B JP 4108606 A CA 2049897 A DE 69129570 D DE 69129570 T US 5651921 A	25-08-1997 09-04-1992 28-02-1992 16-07-1998 15-10-1998 29-07-1997	
DE 4402370 A	03-08-1995	AT 138964 T DE 59400334 D EP 0672731 A JP 2763504 B JP 7232912 A US 5665156 A US 5711797 A	15-06-1996 11-07-1996 20-09-1995 11-06-1998 05-09-1995 09-09-1997 27-01-1998	
US 4822828 A	18-04-1989	CA 1314647 A DE 3871730 A DE 3871730 T DE 317858 T DK 650788 A EP 0317858 A JP 7068705 A JP 1188509 A KR 9301353 B NO 885203 A SE 8804218 A	16-03-1993 09-07-1992 21-01-1993 16-11-1989 24-05-1989 31-05-1989 14-03-1995 27-07-1989 27-02-1993 24-05-1989 22-11-1988	